

(51) Internationale Patentklassifikation⁶ :

C10B 49/16, C10K 3/02, C10B 57/18

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/31197

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

24. Juni 1999 (24.06.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/08217

(22) Internationales Anmeldedatum: 15. Dezember 1998
(15.12.98)(30) Prioritätsdaten:
197 55 693.0 16. Dezember 1997 (16.12.97) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DMT –
GESELLSCHAFT FÜR FORSCHUNG UND PRÜFUNG
MBH [DE/DE]; Franz-Fischer-Weg 61, D-45307 Essen
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜHLEN, Heinz-Jürgen
[DE/DE]; Am Borggarten 12, D-48167 Münster (DE).
SCHMID, Christoph [DE/DE]; Talsperrenstrasse 21,
D-51702 Bergneustadt (DE).(74) Anwälte: PALGEN, Peter usw.; Frühlingstrasse 43A, D-45133
Essen (DE).(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG,
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI
Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

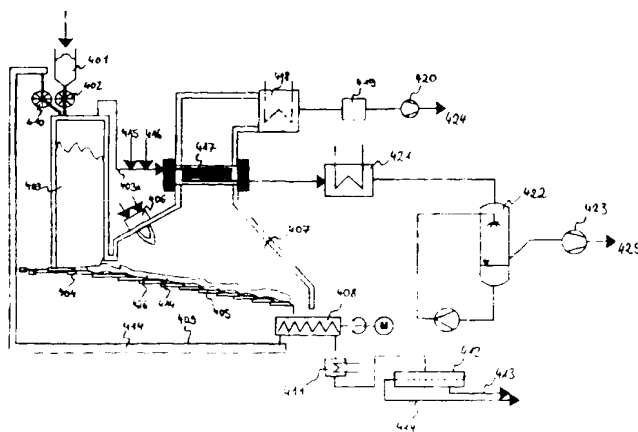
Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.

(54) Title: METHOD FOR GASIFYING ORGANIC SUBSTANCES AND SUBSTANCE MIXTURES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERGASUNG VON ORGANISCHEN STOFFEN UND STOFFGEMISCHEN



(57) Abstract

The invention relates to a method for gasifying organic substances and substance mixtures in which a) the organic substances are fed into a pyrolysis reactor and the organic substances are held in contact with a heat carrier medium; b) the solid residual containing carbon and the heat carrier medium are fed to a firing in which the residual containing carbon is burnt and the heat carrier medium is heated and fed to the pyrolysis reactor again; c) the pyrolysis gases containing tar are reheated in a second reaction zone such that a product gas having a high calorific value is obtained.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Vergasung von organischen Stoffen und Stoffgemischen, bei dem a) die organischen Stoffe in einen Pyrolysereaktor geleitet werden, in welchem die organischen Stoffe mit einem Wärmeträgermedium in Kontakt gehalten werden; b) der feste kohlenstoffhaltige Rückstand und das Wärmeträgermedium einer Feuerung zugeführt werden, in der der kohlenstoffhaltige Rückstand verbrannt und das Wärmeträgermedium aufgeheizt und wieder dem Pyrolysereaktor zugeführt wird; c) die teerhaltigen Pyrolysegase in einer zweiten Reaktionszone derart nacherhitzt werden, daß ein Produktgas mit hohem Heizwert erhalten wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Vergasung von organischen Stoffen und Stoffgemischen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vergasung von organischen Stoffen und Stoffgemischen gemäß dem Oberbegriff des Anspruch 1.

5 Aus der US-PS 4,568,362 ist ein Verfahren zur Vergasung von organischen Stoffen und Stoffgemischen bekannt, bei dem die organischen Stoffe in einen Pyrolysereaktor geleitet werden, in dem die organischen Stoffe mit einem Wärmeträgermedium in Kontakt kommen, wodurch eine schnelle Pyrolyse stattfindet,
10 bei der die organischen Stoffe in Pyrolyseprodukte, d. h. Pyrolysegase mit kondensierbaren Stoffen und festen kohlenstoffhaltigen Rückstand umgesetzt werden. Die nötige Wärmeenergie für die Pyrolyse wird durch Verbrennen des festen kohlenstoffhaltigen Rückstandes erzeugt. Die teerhaltigen
15 Pyrolysegase werden in einer zweiten Reaktionszone derart Crackreaktionen und Reaktionen mit Wasserdampf unterworfen, daß ein Produktgas mit hohem Heizwert erhalten wird.

Bei diesem Verfahren erfolgt sowohl die Pyrolyse, als auch
20 die Verbrennung des festen kohlenstoffhaltigen Rückstands in einer Wirbelschicht. In dem oberen Teil des Pyrolysewirbelschichtreaktors ist eine Reaktionszone für die teerhaltigen Pyrolysegase vorgesehen.

Das Wärmeträgermedium wird zusammen mit dem festen kohlenstoffhaltigen Rückstand zum Teil über den Reaktorkopf des Pyrolyse-Wirbelschicht-Reaktors und der restliche Anteil über eine Leitung, die an der oberen Wirbelschichtgrenze angeordnet ist, ausgetragen und der Wirbelschichtfeuerung zugeführt. Dort wird der feste kohlenstoffhaltige Rückstand verbrannt und das Wärmeträgermedium aufgeheizt. Das aufgeheizte Wärmeträgermedium und die Asche werden zusammen mit dem Abgas aus der Wirbelschichtfeuerung ausgetragen und in einem oberhalb des Pyrolyse-Wirbelschicht-Reaktors angeordneten Gas-Feststoff-Abscheider abgetrennt und der Reaktionszone des Pyrolysereaktors zugeführt, von der sie wieder in die Wirbelschicht des Pyrolysereaktors fallen (Wärmeträgermedium-Kreislauf).

Das Betreiben der Wirbelschichten ist sehr aufwendig und eine Steuerung der Reaktionen der Pyrolysegase in der Reaktionszone ist kaum möglich.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein einfach durchzuführendes Verfahren zur Erzeugung eines Gases mit hohem Heizwert zur Verfügung zu stellen. Ein geringer Kondensatanteil wird dabei bevorzugt. Eine weitere Aufgabe der Erfindung liegt darin, eine einfache Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe wird hinsichtlich des Verfahrens durch die Merkmalskombination des Anspruchs 1 gelöst. Erfindungsgemäß wird die Pyrolyse in einem Wanderbettreaktor oder einer Drehtrommel durchgeführt, den Pyrolysegasen ggfl. ein Reaktionsmittel, wie Wasserdampf, zugemischt, und sie werden in einen indirekten Wärmetauscher geleitet, in dem die Pyrolysegase mit dem Reaktionsmittel reagieren. Der feste kohlenstoffhaltige Rückstand und das Wärmeträgermedium werden einer Feuerung zugeführt. Die Feuerungsabgase werden derart durch den indirekten Wärmetauscher geleitet, daß deren Wär-

5

10

15

25

35

Die Zielsetzung bei der Produktgasqualität ist in erster Linie ein hoher Heizwert. Darüberhinaus wird durch den zweiten Verfahrensschritt der Gehalt an Wasserstoff erhöht, so daß sich das Produktgas sehr gut für die Verwendung als Synthesegas eignet, eine energetische Nutzung im Zusammenhang mit einer Brennstoffzelle kommt ebenfalls in Frage. Der Einsatz zur Energiegewinnung über einen Gasmotor oder Gasturbine ist selbstverständlich möglich.

Das Reaktionsmittel ist Wasserdampf. Auf eine Wasserdampfzugabe kann verzichtet werden, wenn genügend Wasserdampf in dem Einsatzstoff enthalten ist, zum Beispiel wenn eine Trocknung des Einsatzstoffes nicht oder nur in geringem Maße erfolgt. Es ist außerdem möglich, daß die entstehenden Pyrolysegase genügend Wasserdampf enthalten, wenn durch die Art des Einsatzstoffes bei der Pyrolyse genügend Wasserdampf entsteht. Es ist auch möglich, eine Wasserdampfzugabe in der Pyrolysestufe vorzusehen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können grundsätzlich alle organischen Stoffe und Stoffgemische vergast werden. Bevorzugt ist jedoch die Vergasung von Biomassen.

Die Einsatzstoffe müssen, bevor sie der Pyrolyse zugeführt werden, vorbehandelt werden. Die Vorbehandlung beschränkt sich im allgemeinen auf eine Trocknung und falls nötig, auf eine Zerkleinerung. Dabei werden an die Stückigkeit des Einsatzstoffes keine großen Anforderungen gestellt, da die Pyrolyse in einem Wanderbett mit einem Wärmeträgermedium durchgeführt wird.

Zur Verbesserung der Crackung der nichtkondensierbaren Stoffe in dem Pyrolysegas kann bei der Reaktion der Pyrolysegase mit Wasserdampf ein Katalysator vorgesehen werden. Bevorzugt werden als Katalysatoren Dolomit, Calcit, Nickel, Nickeloxid, Nickelaluminat oder Nickelspinell verwendet.

Bei Verwendung von Dolomit ist es von Vorteil, daß bei der Reaktionstemperatur von 900° bis 1000° C der Dolomit kalziniert wird und das entstehende Calcium-/ Magnesiumoxid besonders hohe katalytische Aktivität aufweist.

5

10

Die Reaktionstemperatur von 900 bis 1000° C für die Reaktion des Pyrolysegases mit Wasserdampf ist vorteilhaft, da in diesem Temperaturbereich die Schwefelempfindlichkeit der vorgenannten Katalysatoren bereits sehr stark vermindert ist. Es besteht die Möglichkeit, die Katalysatoren von Zeit zu Zeit in situ durch Zugabe von wenig Luft bei Temperaturen oberhalb von 1000° C zu regenerieren.

15

Die Katalysatoren können auch als Wärmeträgermedium verwendet werden. Diese Verfahrensweise hat den Vorteil, daß die Katalysatoren in dem Wärmeträgerkreislauf periodisch regeneriert werden.

20

Damit der Katalysator nicht durch Staub deaktiviert wird, empfiehlt es sich, die heißen Pyrolysegase vor der Zugabe von Wasserdampf zu entstauben.

25

In Fällen, bei denen aufgrund des Einsatzstoffes nur eine geringe Pyrolysekoksbildung erfolgt, und somit die in der Feuerung entstehende Wärme für die Pyrolyse und die Reaktion mit Wasserdampf nicht ausreicht, kann ein Teil des Pyrolysegases für die Wärmeerzeugung verbrannt werden.

30

Die Verbrennung eines Teils des Pyrolysegases für die Wärmeerzeugung ist auch dann erforderlich, wenn der Pyrolysekoks als Werkstoff verwendet werden kann, z. B. zur Herstellung von Aktivkohle oder Grillkohle bzw. Grillkohlebriketts. Damit der Pyrolysekoks gut ausgeschleust werden kann, wird die Korngröße des Wärmeträgermediums derart klein gewählt, daß das Wärmeträgermedium problemlos von dem Pyrolysekoks abgetrennt werden kann.

35

Bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung können einfache und kostengünstige Komponenten verwendet werden, die an sich bekannt und gut verfügbar sind. Mit diesen Komponenten läßt sich die erfindungsgemäße Vorrichtung einfach aufbauen.

5

10

Die Pyrolyse findet in einem Wanderbettreaktor mit Hilfe eines Wärmeträgermediums statt. Hierfür bietet sich in erster Linie der Einsatz eines Schachtofens an, dem das Gemisch aus dem zu vergasenden Einsatzstoff und dem Wärmeträgermedium von oben aufgegeben wird. Das Gemisch wandert durch den Schachtofen. Durch den innigen Kontakt des Einsatzstoffes mit dem Wärmeträgermedium findet die schnelle Pyrolyse statt.

15

20

Damit auch bei heterogenen Einsatzstoffen ein Transport durch den Schachtofen gewährleistet ist, können innerhalb des Schachtofens Einbauten oder Förderwendeln vorgesehen werden. Die Einbauten haben zusätzlich den Vorteil, daß die entstehenden Pyrolysegase besser nach oben durch das Wanderbett entweichen können. Allerdings wird der apparative Aufwand dadurch vergrößert.

25

Grundsätzlich kann die Pyrolyse auch in einer Drehtrommel oder in einem Etagenofen durchgeführt werden, jedoch wäre auch hier der apparative Aufwand größer.

30

35

Die Überleitung des Gemisches aus Wärmeträgermedium und Pyrolyserückstand in die Feuerung kann über handelsübliche Aggregate wie Förderschnecken, Schwenkroste, Drehroste oder Zellenradschleusen erfolgen. In Verbindung mit einer Rostfeuerung ist jedoch der Einsatz von Beschickungsstößeln bevorzugt. Bei Einsatz einer Unterschubfeuerung ist die Verwendung von Förderschnecken bevorzugt. Als Feuerung ist eine Rostfeuerung bevorzugt. Die Feuerungsabgase werden durch einen indirekten, gleichzeitig als chemischer Reaktor dienenden Wärmetauscher geleitet, in welchem die Pyrolysega-

se mit Wasserdampf reagieren. Derartige Wärmetauscher sind z.B. in Raffinerien als Röhrenspaltöfen oder Reformer bekannt.

5 Auch bei der Förderung des Wärmeträgermediums aus der Feuerung in den Schachtofen können konventionelle Förderorgane wie Schwingrinnen, Becherwerke oder Kettenkratzförderer verwendet werden. Dabei entsprechen die Anforderungen an die Fördertechnik den Anforderungen, die in der Stahlindustrie
10 oder im Kokereibereich auftreten, so daß kein darüberhinausgehender Aufwand für die Auslegung der Aggregate erforderlich ist.

Das Wärmeträgermedium muß eine ausreichende mechanische, chemische und thermische Stabilität in dem Temperaturbereich von 600 bis 1000° C aufweisen. In erster Linie werden feuerfeste Stoffe wie Sand, Kies, Splitt, Alluminosilikate, Korund, Grauwacke, Quarzit oder Cordierit eingesetzt. Der Einsatz von Formkörpern aus metallischen oder nichtmetallischen Werkstoffen oder Kombinationen davon, wie z.B. Kugeln aus Stahl oder Keramik ist ebenfalls möglich.

25 Im Hinblick auf die Partikelgröße muß das Wärmeträgermedium
fein genug sein, um mit dem Einsatzstoff einen innigen Kon-
takt eingehen zu können, damit ein guter Wärmeübergang
stattfinden kann. Auf der anderen Seite müssen die Partikel
des Wärmeträgermediums so groß sein, daß genügend Lückenvo-
lumen vorhanden ist, durch das die Pyrolysegase strömen
können.

Diese Anforderungen werden am besten erfüllt, wenn das Wärmeträgermedium eine Korngröße von 1 - 40 mm aufweist. Diese Korngröße hat außerdem den Vorteil, daß sich das Wärmeträgermedium hinter der Feuerung gut von der Asche des Pyrolyserückstandes abtrennen läßt.

Wie schon erwähnt, kann bei der Reaktion der Pyrolysegase mit Wasserdampf ein Katalysator vorgesehen werden. Dazu kann in dem Wärmetauscher eine Katalysatorschüttung angeordnet sein. Je nachdem, ob die Pyrolysegase durch die Rohre des Wärmetauschers oder außerhalb der Rohre durch den Wärmetauscher geführt werden, wird die Katalysatorschüttung innerhalb oder außerhalb der Rohre des Wärmetauschers angeordnet. Es ist auch möglich, ein katalytisch aktives Material für die Wärmetauscherrohre, wie z. B. Korund mit Nickel oder Nickeloxid zu verwenden. Es ist auch möglich, hinter dem Wärmetauscher einen Festbettreaktor mit Katalysatorschüttung vorzusehen.

Falls die Reaktion der Pyrolysegase mit Wasserdampf durch einen Katalysator unterstützt werden soll, empfiehlt es sich die heißen Pyrolysegase, vor dem Kontakt mit dem Katalysator, mit einem Filter zu entstauben.

Die vorgenannten, sowie die beanspruchten und in dem Ausführungsbeispiel beschriebenen, erfindungsgemäß zu verwendenden Verfahrensschritte sowie Bauteile unterliegen hinsichtlich ihrer Verfahrensbedingungen, ihrer Größe, Formgestaltung, Materialauswahl und technischen Konzeption keinen besonderen Ausnahmbedingungen, so daß die in dem jeweiligen Anwendungsgebiet bekannten Auswahlkriterien uneingeschränkt Anwendung finden können.

Weitere Einzelheiten, Merkmale und Vorteile des Gegenstandes der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung der zugehörigen Zeichnung, in der - beispielhaft - eine bevorzugte Ausführungsform einer Vergasung von organischen Stoffen dargestellt ist. In der Zeichnung zeigen

Fig. 1 ein Blockschaltbild des erfindungsgemäßen Verfahrens,

Fig. 2 die Massen- und Energiebilanz der Pyrolyse- und der Reaktionsstufe,

Fig. 3 die Massen- und Energiebilanz der Feuerung und

Fig. 4 eine schematische Darstellung einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Aus Figur 1 geht hervor, daß der zu vergasende Einsatzstoff 1 in eine Vorbehandlung 2 geführt wird. Dies kann je nach Einsatzstoff eine Trocknungs- und/oder Zerkleinerungsvorrichtung sein, in der die Einsatzstoffe für die nachfolgende Pyrolyse aufbereitet werden. Der vorbehandelte Einsatzstoff 1 wird in eine Pyrolyse 3 eingebracht. Die Pyrolyse 3 verlassen ein Pyrolysegas 5 und ein Pyrolysekoks 5a.

Der Pyrolysekoks 5a wird in einer Feuerung 6 verbrannt. Die Wärme aus der Feuerung 6 wird über eine Wärmeeinkopplung 7 der Pyrolyse 3 und über eine Wärmeeinkopplung 7a einer Reaktionszone 4 für Pyrolysegas zugeführt. Die Abgase 18 der Feuerung 6 werden in einer Rauchgasreinigungs- und Kühlstufe 17 abgekühlt und abgeleitet. Die mit der Rauchgasreinigungs- und Kühlstufe 17 gewonnene Abwärme kann z. B. für die Trocknung in der Vorbehandlungsstufe 2 verwendet werden.

Je nach Verfahrensbedingungen kann in der Feuerung 6 mehr Wärme entstehen, als für die Wärmeeinkopplungen 7 und 7a benötigt wird. Mit dieser Wärme kann Dampf erzeugt werden. Dazu wird ein Speisewasser 9 über eine Wasseraufbereitung 10 und eine Pumpe 11 in einem Wärmetauscher 12 geleitet, der in der Feuerung 6 angeordnet ist. Der erzeugte Dampf 16 wird in die Reaktionszone 4 geleitet. Ein nicht benötigter Teil kann über eine Turbine 13 entspannt und als Abdampf 16a weiterverwertet werden.

Das Pyrolysegas 5 wird mit dem Wasserdampf 16 der Reaktionszone 4 zugeführt. In dieser Reaktionszone werden das Pyrolysegas und die Crackprodukte der kondensierbaren Stoffe mit Wasserdampf zu dem gewünschten Produktgas 15 umgesetzt. Das Produktgas 15 wird anschließend in einer Entstaubung 8 und einer Feinentstaubung und Quenche 14 gereinigt. Es ist auch möglich, ein Teil 19 des Produktgases 15 der Pyrolyse 3 zuzuführen.

10 Zur Beeinflussung der Verfahrensschritte Pyrolyse, Verbrennung und Reaktion mit Wasserdampf kann in den einzelnen Verfahrensstufen die Zugabe von Luft und/oder Sauerstoff vorgesehen werden.

15 Die Figur 2 zeigt die Massen- und Energiebilanz einer Pyrolysestufe 101 und einer Reaktionsstufe 102 am Beispiel einer Holzvergasung. In die Pyrolysestufe 101 wird Holz 104 und Wärmeträgermedium 104a hineingeführt. Ferner wird der Wärmestrom 111a, der sich aus der Größe und Beschaffenheit der Stoffströme aus Holz 104 und Wärmeträgermedium 104a sowie der angestrebten Pyrolysetemperatur ergibt, hinzugefügt. Die Pyrolysestufe 101 verlassen ein Gemisch 105 aus Holzkohle und Wärmeträgermedium und das Pyrolysegas 106.

25 Das Pyrolysegas 106 tritt in die Reaktionsstufe 102 ein. Außerdem tritt ein Wärmeverlust 108 auf. In die Reaktionsstufe 102 wird außerdem die Reaktionswärme der Holzkohlebildung 109 und Wasserdampf 112 geführt. Das Produktgas 107 verläßt die Reaktionsstufe 102. Außerdem tritt noch ein Wärmeverlust 110 auf. Aus den zu- bzw. abgeführten Wärme- und Stoffströmen ergibt sich die noch zuzuführende Wärmemenge 111.

35 In Figur 3 ist die Massen- und Energiebilanz der Holzkohlenfeuerung 103 dargestellt. Es treten die Stoffströme Gemisch 105 (aus Holzkohle und Wärmeträgermedium 104a), Wasser 117

Ein kleinerer Teil des Gemisches aus Asche des Pyrolysekokes 426 und Wärmeträgermedium 414 wird über eine Kühlung 411 und ein Sieb 412 ausgetragen. Durch das Sieb 412 wird die Asche des Pyrolysekokes 426 als Feingut 413 von dem größeren Wärmeträgermedium 414 abgeschieden, wobei das Wärmeträgermedium 414 dem Prozeß wieder zugeführt wird. Diese Ausschleusung erübrigt sich, wenn der zu vergasende Einsatzstoff keine aschebildenden Bestandteile enthält.

Das bei der Pyrolyse in dem Schachtofen 403 entstehende Pyrolysegas wird aus dem oberen Bereich des Schachtofens 403 über eine Leitung 403a abgezogen und in einen Wärmetauscher 417 geleitet. Das Pyrolysegas enthält neben Wasser, Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd, Wasserstoff und Methan auch höhere Kohlenwasserstoffe und Teere sowie andere organische, insbesondere aromatische Verbindungen als kondensierbare Bestandteile. Der Wärmetauscher 417 wird durch die Abgase der Feuerung 407 auf eine Temperatur von ca. 950° C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur reagieren das Pyrolysegas und die kondensierbaren Stoffe mit Wasserdampf, der in dem Pyrolysegas enthalten ist. Zusätzlich wird in die Leitung 403a Wasserdampf 416 für die Reaktionen in dem Wärmetauscher 417 zugeführt. Für eine weitere Temperaturerhöhung in dem Wärmetauscher 417 kann auch Luft 415 für eine Teilverbrennung des Pyrolysegases zugeführt werden. Zur Verbesserung der Crackung der mitgeführten Teere, kann in dem Wärmetauscher ein Katalysator vorgesehen sein.

Es ist auch möglich, den Katalysator im Flugstrom dem Pyrolysegasstrom aufzugeben und ihn hinter dem Wärmetauscher 417 wieder abzuscheiden und neu einzusetzen.

Den Wärmetauscher 417 verläßt ein Produktgas, dessen Anteile an Kohlenmonoxyd und Wasserstoff maximiert worden sind. Dieses Gas wird durch einen Wärmetauscher 421 zur Abhitzennutzung und in einen Wäscher 422 zur Gasreinigung geführt.

Über ein Saugzuggebläse 423 wird ein Produktgas 425 abgezogen.

5 Die Abhitze aus dem Wärmetauscher 421 kann zum Aufheizen des Pyrolyse-
gases auf Reaktionstemperatur für die Reaktion mit Wasserdampf genutzt werden.

10 Das Abgas der Feuerung 407 wird, nachdem es durch den Wärmetauscher 417 geströmt ist, durch einen Wärmetauscher 418 zur Abhitzenutzung geleitet. Nach einer Gasreinigung 419 wird das Abgas 424 über ein Saugzuggebläse 420 in die Umgebung abgegeben.

15 Sowohl die Feuerung 407, als auch der Wärmetauscher 417 werden bei einem Druck betrieben, der nur geringfügig von dem Atmosphärendruck abweicht und in der Regel etwas geringer als dieser ist. Die Saugzuggebläse 423 für das Produktgas 425 und 420 für das Abgas 424 werden derart geregelt und aufeinander abgestimmt, daß das Pyrolysegas durch den Wärmetauscher 417 geführt wird und nicht durch die Schüttung des Schachtofens in die Feuerung 407 gesaugt wird.

20

25 Ausführungsbeispiel

In der Vorrichtung gemäß Figur 4 werden 1000 kg/h Holz vergast. Das Holz enthält 3 % Asche (wasserfrei) und besteht ansonsten im wesentlichen aus 50 % Kohlenstoff, 6 % Wasserstoff, 42 % Sauerstoff und 1,9 % Stickstoff, wasser- und aschefrei gerechnet. Der obere Heizwert beträgt 17,9 MJ/kg in wasserfreiem Zustand. Die thermische Vergaserleistung beträgt 4,97 MW. Die Pyrolyse wird bei 600° C und die Reaktion mit Wasserdampf bei 950° C durchgeführt. Der Arbeitsdruck ist Atmosphärendruck.

30

35

Als Wärmeträgermedium wird Kies mit einer Korngröße von 3 mm bis 15 mm verwendet. Der Kies wird von 600° C auf 950° C aufgeheizt. Aufgrund der erforderlichen Wärmeleistung von 380 KW beträgt die Umlaufmenge des Wärmeträgermediums das 5-
 5 fache des Holzeintrages, d.h. 5000 kg pro Stunde. Der Schachtofen hat eine Höhe von 4,5 m und einen Durchmesser von 1,5 m - das entspricht einem Wanderbettvolumen von 7,5 m³. Die Verweilzeit in dem Schachtofen beträgt zwei Stunden.

10 In der Pyrolyse wird das Holz so umgesetzt, daß 20 Massenprozent des Holzes als Holzkohle übrigbleiben. In der folgenden Tabelle sind die Mengen und Zusammensetzungen des Holzes und des Pyrolysekokes (Holzkohle) aufgeführt:

15

Stoffstrom	Holz	Holzkohle
m [kg/h]	1000	200
H _u [MJ/kg] wf	17,9	33,5
C [Gew.-%] waf	52,1	92,2
H [Gew.-%] waf	4,8	2,6
O [Gew.-%] waf	42,4	5,2
Asche [Gew.-%] wf	3,4	17,0

20

Es wird folgendes Produktgas erhalten:

Heizwert [MJ/Nm ³]	10,5
H ₂ [Vol.-% tr.]	51,1
CO [Vol.-% tr.]	39,7
CH ₄ [Vol.-% tr.]	0,01
CO ₂ [Vol.-% tr.]	9,2
H ₂ O [Vol.-%]	14,8
Chem. Enthalpiestrom [MW]	3,9
Menge [Nm ³ /h]	1.338

Der Enthalpiestrom der Holzkohle in der Feuerung beträgt 1,86 MW. Dies reicht aus, um einen Dampfstrom von 0,45 MW (360 kg/h bei 950° C und Atmosphärendruck) zu erzeugen sowie den Wärmebedarf der Reaktion des Pyrolysegases mit Wasserdampf in Höhe von 0,84 MW abzudecken. Der Feuerungswirkungsgrad beträgt 85 %. Es verbleiben noch nach Berücksichtigung des Wärmeverlustes und des Verlustes durch den Abgasstrom 0,26 MW. Damit wurden 324 kg/h eines Heißdampfes erzeugt, der über eine Turbine entspannt und als Heizdampf verwendet wurde. Der Kaltgaswirkungsgrad beträgt 79 %.

Bezugszeichenliste

- 1 Einsatzstoff
- 2 Vorbehandlungsstufe
- 3 Pyrolyse
- 4 Reaktionszone
- 5 Pyrolysegas
- 5a Pyrolysekoks
- 6 Feuerung
- 7 Wärmeeinkopplung
- 7a Wärmeeinkopplung
- 8 Entstaubung
- 9 Speisewasser
- 10 Wasseraufbereitung
- 11 Pumpe
- 12 Wärmetauscher
- 13 Turbine
- 14 Feinentstaubung/Quenche
- 15 Produktgas
- 16 Dampf
- 16a Abdampf
- 17 Wärmetauscher/Rauchgasreinigung
- 18 Abgas
- 19 Produktgas
- 20 Luft
- 101 Pyrolysestufe
- 102 Reaktionsstufe
- 103 Feuerung
- 104 Holz
- 104a Wärmeträgermedium
- 105 Gemisch
- 106 Pyrolysegas
- 107 Produktgas
- 108 Verlustwärme
- 109 Bildungswärme
- 110 Verlustwärme

- | | | |
|------|-------------------|----------------|
| 111 | Wärmezufuhr | Reaktionsstufe |
| 111a | Wärmezufuhr | Pyrolysestufe |
| 112 | Heißdampf | |
| 113 | Luft | |
| 114 | Wärmeüberschuß | |
| 115 | Wärmeverlust | |
| 116 | Abgas | |
| 117 | Wasser | |
| 118 | Gemisch | |
| 401 | Einsatzstoff | |
| 402 | Schleuse | |
| 403 | Schachtofen | |
| 403a | Leitung | |
| 404 | Beschickung | |
| 405 | Rost | |
| 406 | Anfahrbrenner | |
| 407 | Feuerung | |
| 408 | Schnecke | |
| 409 | Förderung | |
| 410 | Schleuse | |
| 411 | Kühlung | |
| 412 | Sieb | |
| 413 | Feingut | |
| 414 | Wärmeträgermedium | |
| 415 | Luft | |
| 416 | Wasserdampf | |
| 417 | Wärmetauscher | |
| 418 | Wärmetauscher | |
| 419 | Gasreinigung | |
| 420 | Saugzuggebläse | |
| 421 | Wärmetauscher | |
| 422 | Wäscher | |
| 423 | Saugzuggebläse | |
| 424 | Abgas | |
| 425 | Produktgas | |
| 426 | Pyrolysekoks | |

Patentansprüche

1. Verfahren zur Vergasung von organischen Stoffen und Stoffgemischen, bei dem

a) die organischen Stoffe in einen Pyrolysereaktor geleitet werden, in welchem die organischen Stoffe mit einem Wärmeträgermedium in Kontakt gehalten werden, wodurch eine schnelle Pyrolyse stattfindet, bei der die organischen Stoffe in Pyrolyseprodukte umgesetzt werden, wobei die Pyrolyseprodukte aus Pyrolysegasen mit kondensierbaren Stoffen und einem festen kohlenstoffhaltigen Rückstand bestehen

b) der feste kohlenstoffhaltige Rückstand und das Wärmeträgermedium einer Feuerung zugeführt werden, in der der kohlenstoffhaltige Rückstand verbrannt und das Wärmeträgermedium aufgeheizt und wieder dem Pyrolysereaktor zugeführt wird (Wärmeträgermedium-Kreislauf)

c) die teerhaltigen Pyrolysegasen in einer zweiten Reaktionszone derart nacherhitzt werden, daß ein Produktgas mit hohem Heizwert erhalten wird,

dadurch gekennzeichnet, daß

d) die Pyrolyse in einem Wanderbettreaktor oder einer Drehtrommel durchgeführt wird,

e) den Pyrolysegasen ggfl. ein Reaktionsmittel, wie Wasserdampf, zugemischt, und sie

f) in einen indirekten Wärmetauscher geleitet werden, in dem die Pyrolysegasen mit dem Reaktionsmittel reagieren,

g) die Feuerungsabgase derart durch den indirekten Wärmetauscher geleitet werden, daß deren Wärmeinhalt für die Reaktion der Pyrolysegasen mit dem Reaktionsmittel genutzt wird, und

h) die aus der Feuerung abgezogene Asche der festen kohlenstoffhaltigen Rückstände und das Wärmeträ-

germedium am Eintragsende für den organischen Stoff in den Pyrolysereaktor zurückgeführt werden.

- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Pyrolyse bei einer Temperatur von 550° bis 650° C durchgeführt wird.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion der Pyrolysegase mit Wasserdampf bei einer Temperatur von 900° - 1000° C durchgeführt wird.
- 15 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion der Pyrolysegase mit Wasserdampf in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird.
- 20 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Dolomit, Calcit, Nickel, Nickeloxid, Nickelaluminat oder Nickelspinell verwendet wird.
- 25 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren gleichzeitig als Wärmeträgermedium für den Wärmeträgermedium-Kreislauf verwendet werden.
- 30 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die heißen Pyrolysegase vor der Zugabe von Wasserdampf entstaubt werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß den heißen Pyrolysegasen der Katalysator im Flugstrom zugegeben und nach der Reaktion mit Wasserdampf abgeschieden und im Kreislauf den heißen Pyrolysegasen wieder zugegeben wird.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Pyrolysegase nach der Reaktion mit Wasserdampf entstaubt und gequenchet werden.

5

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des Pyrolysegases verbrannt und die Wärme für die Pyrolyse und/oder die Reaktion mit Wasserdampf genutzt wird.

10

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der feste kohlenstoffhaltige Rückstand und das Wärmeträgermedium einer Rostfeuerung zugeführt werden.

15

12. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 11 mit einem Pyrolysereaktor, einer Feuerung für den Pyrolyserückstand, einer Reaktionszone für die Pyrolysegase, einem Wärmeträgerkreislauf zwischen dem Pyrolysereaktor und der Feuerung, dadurch gekennzeichnet, daß ein Schachtofen (403) oder eine Drehtrommel mit einer Schleuse (402) für einen Einsatzstoff (401) und einer Schleuse (410) für ein Wärmeträgermedium (414) neben einer Feuerung (407) mit einem Rost (405) angeordnet ist und der Schachtofen (403) an seinem unteren Ende eine Beschickung (404) für die Feuerung (407) aufweist und die Abgase (424) der Feuerung (407) einem Wärmetauscher (417) zuführbar sind, der über eine Leitung (403a) für die Pyrolysegase mit dem Schachtofen (403) verbunden ist und die Feuerung (407) über eine Austragseinrichtung, wie Schnecke (408), an eine Förderung (409) für das Wärmeträgermedium (414) angeschlossen ist.

20

25

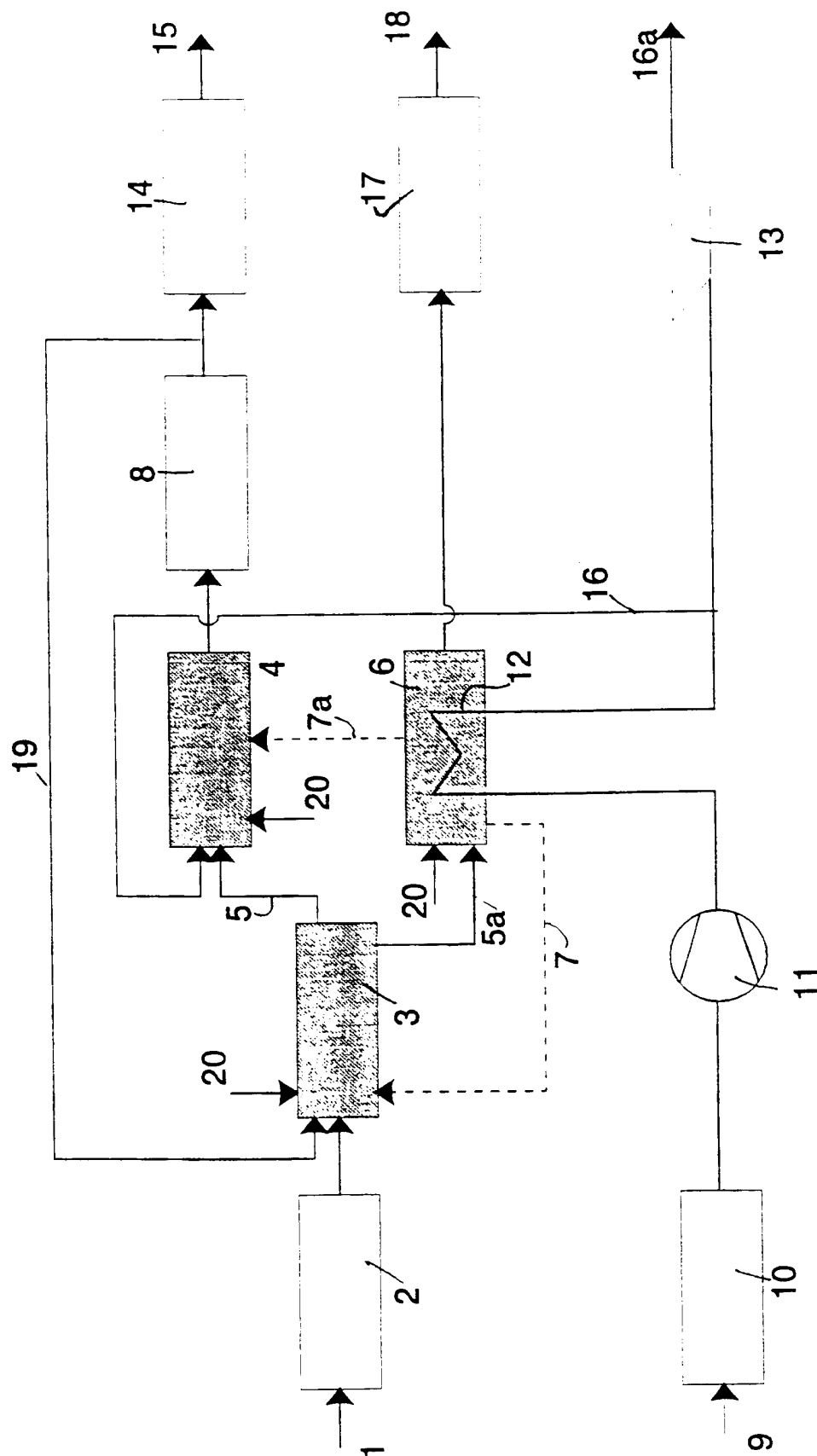
30

35

13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Wärmeträgermedium aus feuerfesten Stoffen wie

Sand, Kies, Splitt, Aluminosilikat, Korund, Grauwacke, Quarzit oder Cordierit besteht.

- 5 14. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Wärmeträgermedium aus Formkörpern aus metallischen oder nicht metallischen Werkstoffen wie Stahl oder Keramikkugeln besteht.
- 10 15. Vorrichtung nach den Ansprüchen 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Wärmeträgermedium eine Korngröße von 1 bis 40 mm aufweist.
- 15 16. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Feuerung (407) als Rostfeuerung ausgeführt ist.
- 20 17. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmetauscher (417) eine Katalysatorfüllung aufweist.
- 25 18. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohre des Wärmetauschers (417) aus katalytisch aktivem Material bestehen.
- 30 19. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß dem Wärmetauscher (417) ein Festbettreaktor mit Katalysatorschüttung zugeordnet ist.
20. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß dem Wärmetauscher (417) ein Filter zur Entstaubung vorgeschaltet ist.



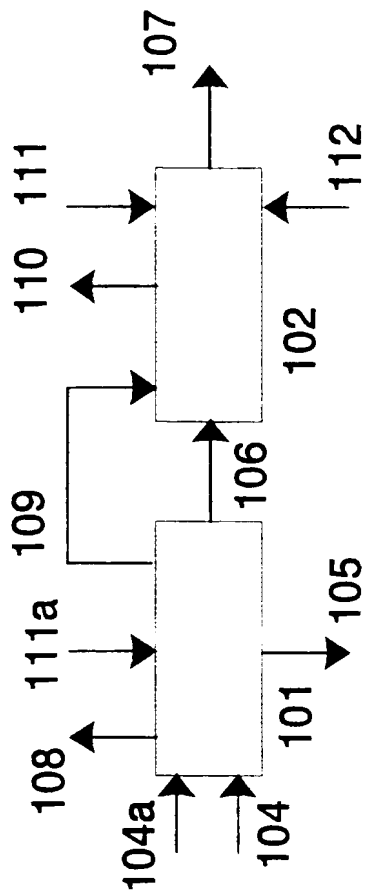


Fig. 2

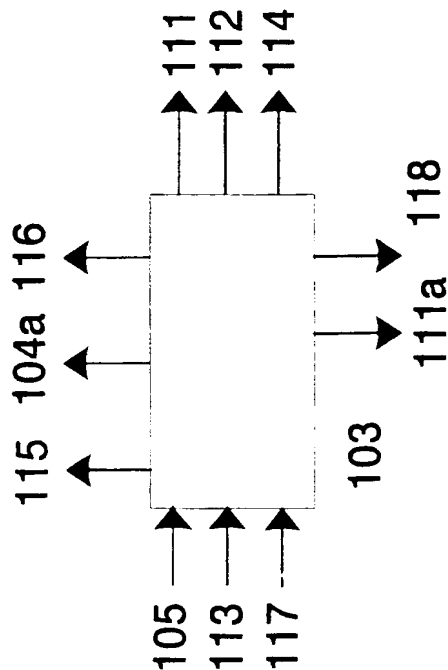
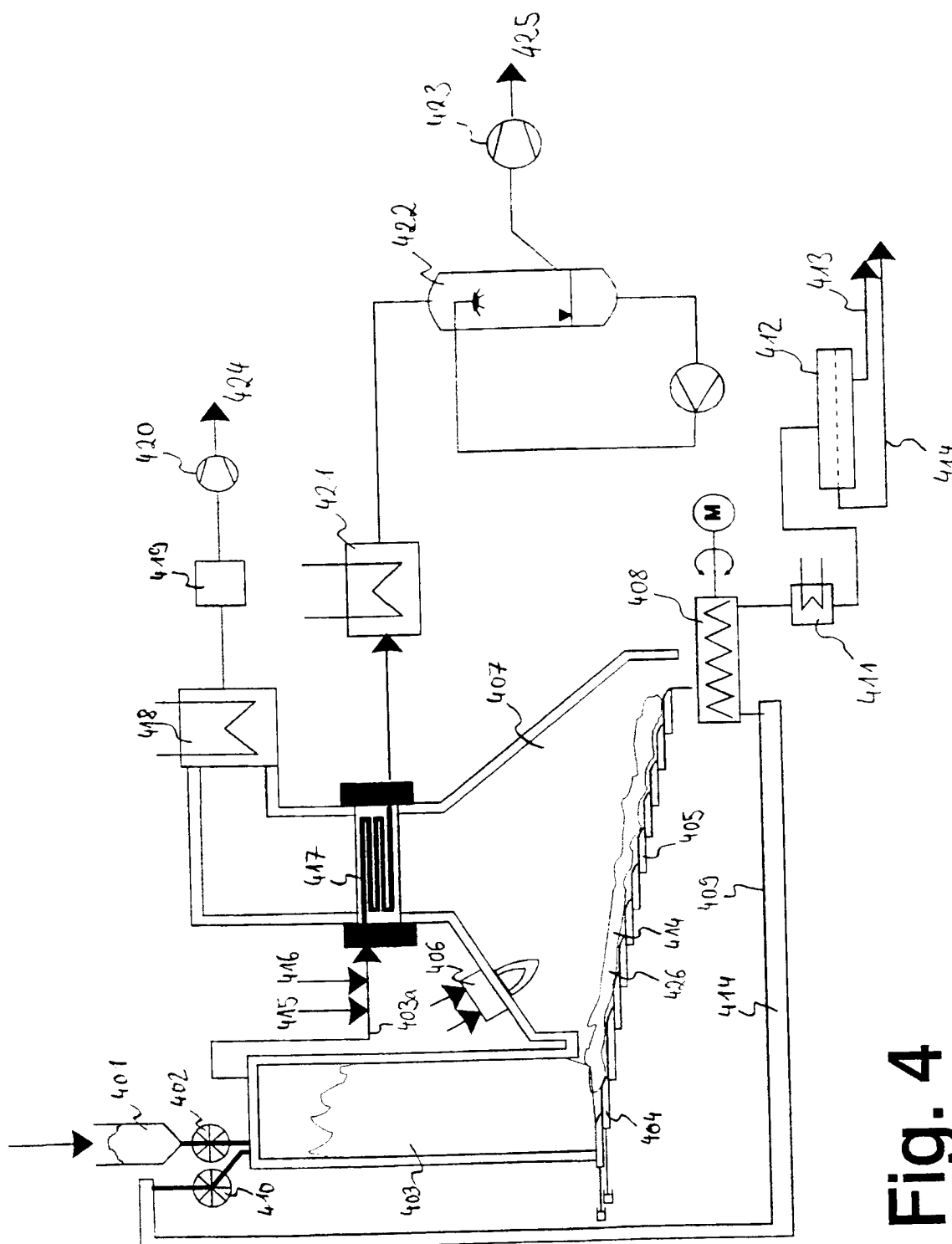


Fig. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/08217

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C10B49/16 C10K3/02 C10B57/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C10B C10K C10J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 568 362 A (DEGLISE XAVIER ET AL) 4 February 1986 cited in the application ---	
A	DE 960 892 C (RUHRGAS) ---	
A	FR 2 426 079 A (CHARLIER ETIENNE) 14 December 1979 see page 5, line 9-12 ---	
A	EP 0 271 477 A (VOEST ALPINE AG) 15 June 1988 ---	
A	US 4 142 867 A (KIENER KARL) 6 March 1979 see column 3, line 38-44 ---	
A	EP 0 512 305 A (DANECO DANIELI ECOLOGIA SPA) 11 November 1992 -----	

☐

Further documents are listed in the continuation of box C

☒

Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"S" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 May 1999

Date of mailing of the international search report

01/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meertens, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/08217

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4568362 A	04-02-1986	FR 2535734 A	11-05-1984
		AT 22111 T	15-09-1986
		BR 8306082 A	12-06-1984
		CA 1224045 A	14-07-1987
		EP 0108317 A	16-05-1984
		FI 834050 A.B.	06-05-1984
		JP 1316329 C	15-05-1986
		JP 59100188 A	09-06-1984
		JP 60039713 B	07-09-1985
		OA 7579 A	31-03-1985
		ZA 8308267 A	25-07-1984
DE 960892 C		NONE	
FR 2426079 A	14-12-1979	NONE	
EP 0271477 A	15-06-1988	NONE	
US 4142867 A	06-03-1979	DE 2432504 A	15-01-1976
		AR 205469 A	07-05-1976
		AT 375088 B	25-06-1984
		AT 481075 A	15-11-1983
		AU 497339 B	07-12-1978
		AU 8277775 A	06-01-1977
		BE 830840 A	16-10-1975
		BR 7504255 A	06-07-1976
		CA 1075003 A	08-04-1980
		CH 615215 A	15-01-1980
		DD 119607 A	05-05-1976
		FR 2277137 A	30-01-1976
		GB 1522365 A	23-08-1978
		GB 1522366 A	23-08-1978
		IN 143470 A	03-12-1977
		JP 1228426 C	19-09-1984
		JP 51030803 A	16-03-1976
		JP 58051038 B	14-11-1983
		NL 7507660 A	06-01-1976
		SE 397682 B	14-11-1977
		SE 7507656 A	05-01-1976
		US 4028068 A	07-06-1977
		YU 170775 A	27-04-1983
		ZA 7504116 A	30-06-1976
EP 0512305 A	11-11-1992	IT 1248156 B	05-01-1995
		AT 124077 T	15-07-1995
		DE 69203035 D	27-07-1995
		DE 69203035 T	26-10-1995
		DK 512305 T	21-08-1995
		ES 2073807 T	16-08-1995
		GR 3017408 T	31-12-1995
		US 5262577 A	16-11-1993

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/08217

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C10B49/16 C10K3/02 C10B57/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C10B C10K C10J

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 568 362 A (DEGLISE XAVIER ET AL) 4. Februar 1986 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	DE 960 892 C (RUHRGAS) ---	
A	FR 2 426 079 A (CHARLIER ETIENNE) 14. Dezember 1979 siehe Seite 5, Zeile 9-12 ---	
A	EP 0 271 477 A (VOEST ALPINE AG) 15. Juni 1988 ---	
A	US 4 142 867 A (KIENER KARL) 6. März 1979 siehe Spalte 3, Zeile 38-44 ---	
A	EP 0 512 305 A (DANECO DANIELI ECOLOGIA SPA) 11. November 1992 -----	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Researchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Mai 1999

Absenddatum des internationalen Researchenberichts

01/06/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Researchenbehörde

Europäisches Patentamt, P. B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Meertens, J

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte. Nr. Aktenzeichen

PCT/EP 98/08217

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglieder der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4568362 A	04-02-1986	FR 2535734 A	11-05-1984
		AT 22111 T	15-09-1986
		BR 8306082 A	12-06-1984
		CA 1224045 A	14-07-1987
		EP 0108317 A	16-05-1984
		FI 834050 A.B.	06-05-1984
		JP 1316329 C	15-05-1986
		JP 59100188 A	09-06-1984
		JP 60039713 B	07-09-1985
		OA 7579 A	31-03-1985
		ZA 8308267 A	25-07-1984
DE 960892 C		KEINE	
FR 2426079 A	14-12-1979	KEINE	
EP 0271477 A	15-06-1988	KEINE	
US 4142867 A	06-03-1979	DE 2432504 A	15-01-1976
		AR 205469 A	07-05-1976
		AT 375088 B	25-06-1984
		AT 481075 A	15-11-1983
		AU 497339 B	07-12-1978
		AU 8277775 A	06-01-1977
		BE 830840 A	16-10-1975
		BR 7504255 A	06-07-1976
		CA 1075003 A	08-04-1980
		CH 615215 A	15-01-1980
		DD 119607 A	05-05-1976
		FR 2277137 A	30-01-1976
		GB 1522365 A	23-08-1978
		GB 1522366 A	23-08-1978
		IN 143470 A	03-12-1977
		JP 1228426 C	19-09-1984
		JP 51030803 A	16-03-1976
		JP 58051038 B	14-11-1983
		NL 7507660 A	06-01-1976
		SE 397682 B	14-11-1977
		SE 7507656 A	05-01-1976
		US 4028068 A	07-06-1977
		YU 170775 A	27-04-1983
		ZA 7504116 A	30-06-1976
EP 0512305 A	11-11-1992	IT 1248156 B	05-01-1995
		AT 124077 T	15-07-1995
		DE 69203035 D	27-07-1995
		DE 69203035 T	26-10-1995
		DK 512305 T	21-08-1995
		ES 2073807 T	16-08-1995
		GR 3017408 T	31-12-1995
		US 5262577 A	16-11-1993